

EP 99/5367



PCT/EP 99 / 09367

Mod. C.E. - 1-4-7

MINISTERO DELL'INDUSTRIA, DEL COMMERCIO E DELL'ARTIGIANATO

DIREZIONE GENERALE DELLA PRODUZIONE INDUSTRIALE
UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI



REC'D 14 JAN 2000

WIPO PCT

Autenticazione di copia di documenti relativi alla domanda di brevetto per INV. IND.

N. MI98.A.002612.

094857250

*Si dichiara che l'unita copia è conforme ai documenti originali
depositati con la domanda di brevetto sopraspecificata, i cui dati
risultano dall'accluso processo verbale di deposito*

PRIORITY DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

Roma, li 24 NOV. 1999

D.ssa Maria Luisa FOCA
[Signature]
IL DIRETTORE DELLA DIVISIONE

A. RICHIEDENTE (I)

1) Denominazione HENKEL KGaA
 Residenza DUSSELDORF DE codice _____
 2) Denominazione ACCIAI SPECIALI TERNI S.p.A. SP
 Residenza TERNI IT codice 00715760559

B. RAPPRESENTANTE DEL RICHIEDENTE PRESSO L'U.I.B.M.

cognome e nome Dr.ssa Gemma Gervasi ed altri cod. fiscale _____
 denominazione studio di appartenenza Notarbartolo & Gervasi S.p.A.
 via C.so di Porta Vittoria n. 9 città Milano cap 20122 (prov) MI

C. DOMICILIO ELETTIVO destinatario

via _____ n. _____ città _____ cap _____ (prov) _____

D. TITOLO

classe proposta (sez/cl/sc) C23G gruppo/sottogruppo 3 00

Apparecchiatura e metodo per controllare processi di decapaggio per acciaio.

ANTICIPATA ACCESSIBILITÀ AL PUBBLICO: SI ☐ NO ☐

SE ISTANZA: DATA ____/____/____ N° PROTOCOLLO _____

INVENTORI DESIGNATI

cognome nome

cognome nome

1) Giordani Paolo 3) Demertzis Ioannis
 2) Musiani Fabio 4) Fortunati Sandro

F. PRIORITÀ

nazione o organizzazione _____ tipo di priorità _____ numero di domanda _____ data di deposito _____ allegato S/R _____
 1) Nessuna
 2) _____

SCIOGLIMENTO RISERVE

Data _____ N° Protocollo _____

G. CENTRO ABILITATO DI RACCOLTA CULTURE DI MICRORGANISMI, denominazione

H. ANNOTAZIONI SPECIALI

Nessuna

DOCUMENTAZIONE ALLEGATA

N. es.

Doc. 1) 2 PROV n. pag. 45 riassunto con disegno principale, descrizione e rivendicazioni (obbligatorio 1 esemplare)
 Doc. 2) 2 PROV n. tav. 03 disegno (obbligatorio se citato in descrizione, 1 esemplare)
 Doc. 3) 1 RIS lettera d'incarico, procura o riferimento procura generale
 Doc. 4) 0 RIS designazione inventore
 Doc. 5) 0 RIS documenti di priorità con traduzione in italiano
 Doc. 6) 0 RIS autorizzazione o atto di cessione
 Doc. 7) 0 nominativo completo del richiedente

6) attestati di versamento, totale lire Cinquecentosessantacinquemila.= obbligatorio

COMPILATO IL 02 12 1998 FIRMA DEL (I) RICHIEDENTE (I) Gemma Gervasi

CONTINUA S/NO SI

DEL PRESENTE ATTO SI RICHIEDE COPIA AUTENTICA S/NO SI

UFFICIO PROVINCIALE IND. COMM. ART. DI

MILANO

codice 15

VERBALE DI DEPOSITO NUMERO DI DOMANDA MI98A 002612 Reg. A

L'anno millenovecento NOVANTOTTO il giorno DUE del mese di DICEMBRE

il (i) richiedente (i) sopraindicato (i) ha (hanno) presentato a me sottoscritto la presente domanda, corredate di n. 01 fogli aggiuntivi per la concessione del brevetto sopraportato.

I. ANNOTAZIONI VARIE DELL'UFFICIO ROGANTE

IL DEPOSITANTE

timbro
dell'ufficio

L'UFFICIALE ROGANTE

COSTONE MAURIZIO

A. RICHIEDENTE (I)

N.G.

<input type="checkbox"/>	Denominazione	<input type="text"/>	<input type="checkbox"/>	Residenza	<input type="text"/>	codice	<input type="text"/>
<input type="checkbox"/>	Denominazione	<input type="text"/>	<input type="checkbox"/>	Residenza	<input type="text"/>	codice	<input type="text"/>
<input type="checkbox"/>	Denominazione	<input type="text"/>	<input type="checkbox"/>	Residenza	<input type="text"/>	codice	<input type="text"/>
<input type="checkbox"/>	Denominazione	<input type="text"/>	<input type="checkbox"/>	Residenza	<input type="text"/>	codice	<input type="text"/>
<input type="checkbox"/>	Denominazione	<input type="text"/>	<input type="checkbox"/>	Residenza	<input type="text"/>	codice	<input type="text"/>
<input type="checkbox"/>	Denominazione	<input type="text"/>	<input type="checkbox"/>	Residenza	<input type="text"/>	codice	<input type="text"/>
<input type="checkbox"/>	Denominazione	<input type="text"/>	<input type="checkbox"/>	Residenza	<input type="text"/>	codice	<input type="text"/>

E. INVENTORI DESIGNATI

cognome nome	cognome nome
05 Mancia Franco	<input type="text"/>
06 Novaro Ezio	<input type="text"/>
<input type="text"/>	<input type="text"/>
<input type="text"/>	<input type="text"/>
<input type="text"/>	<input type="text"/>
<input type="text"/>	<input type="text"/>
<input type="text"/>	<input type="text"/>
<input type="text"/>	<input type="text"/>
<input type="text"/>	<input type="text"/>
<input type="text"/>	<input type="text"/>
<input type="text"/>	<input type="text"/>
<input type="text"/>	<input type="text"/>

F. PRIORITÀ

nazione o organizzazione	tipo di priorità	numero di domanda	data di deposito	allegato S/R
<input type="text"/>	<input type="text"/>	<input type="text"/>	<input type="text"/>	<input type="checkbox"/>
<input type="text"/>	<input type="text"/>	<input type="text"/>	<input type="text"/>	<input type="checkbox"/>
<input type="text"/>	<input type="text"/>	<input type="text"/>	<input type="text"/>	<input type="checkbox"/>
<input type="text"/>	<input type="text"/>	<input type="text"/>	<input type="text"/>	<input type="checkbox"/>
<input type="text"/>	<input type="text"/>	<input type="text"/>	<input type="text"/>	<input type="checkbox"/>
<input type="text"/>	<input type="text"/>	<input type="text"/>	<input type="text"/>	<input type="checkbox"/>

SCIOGLIMENTO RISERVE

Data N° Protocollo

<input type="text"/>	<input type="text"/>
<input type="text"/>	<input type="text"/>
<input type="text"/>	<input type="text"/>
<input type="text"/>	<input type="text"/>
<input type="text"/>	<input type="text"/>
<input type="text"/>	<input type="text"/>

FIRMA DEL(I) RICHIEDENTE(I)

Gemma Gervasi

RIASSUNTO INVENZIONE CON DISEGNO PRINCIPALE, DESCRIZIONE E RIVENDICAZIONE

NUMERO DOMANDA

M198A02612

REG. A

DATA DI

02/12/98

NUMERO BREVETTO

DATA DI RILASCIO

/ /

D. TITOLO

Apparecchiatura e metodo per controllare processi di decapaggio per acciaio.

L. RIASSUNTO

Vengono descritti un'apparecchiatura ed un metodo per controllare processi di decapaggio, dove l'apparecchiatura comprende mezzi per acquisire un campione del bagno di decapaggio da analizzare; mezzi per analizzare detto campione per determinarvi una pluralità di parametri secondo specifiche metodologie conduttometriche e potenziometriche, i valori di potenziale redox e la temperatura; mezzi di ripristino per calcolare, in risposta ai valori rilevati, i quantitativi di elementi di correzione da aggiungere al bagno per ripristinarvi i valori prefissati dei suddetti parametri ed a comandare almeno un attuatore per immettere nel bagno stesso i quantitativi calcolati degli elementi di correzione.

I parametri determinati per via conduttometrica sono le concentrazioni dell'acido fluoridrico, dell'acido solforico o di un altro acido inorganico forte, i parametri determinati per via potenziometrica sono le concentrazioni degli ioni ferro bivalente e trivalente e dell'acqua ossigenata e gli elementi di correzione sono costituiti da acido fluoridrico, acido solforico ed un agente ossidante.

M. DISEGNO

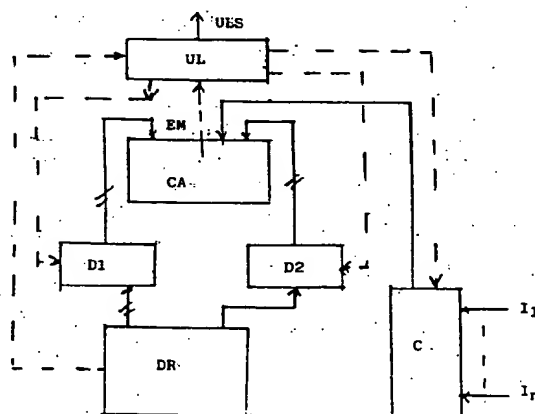


FIGURA 2



Descrizione dell'invenzione industriale dal titolo:

"Apparecchiatura e metodo per controllare processi di decapaggio per acciaio".

a nome di: HENKEL KGaA

2 DIC. 1998

con sede in: DUSSELDORF / DE

a nome di: ACCIAI SPECIALI TERNI S.p.A.

con sede in: TERNI

Inventori designati: Giordani Paolo, Musiani Fabio, Demertzis Ioannis,

Furtunati Sandro, Mancina Franco, Novaro Ezio.

depositata il

con il n.

Campo dell'invenzione

Il trovato consiste in un'apparecchiatura ed in un metodo per il controllo dei processi di decapaggio per acciaio, acciai inossidabili austenitici, ferritici e martensitici, acciai duplex e leghe speciali, in cui tale apparecchiatura gestisce automaticamente il prelievo dei campioni dei bagni di decapaggio, le analisi dei campioni stessi al fine di determinare (secondo specifiche metodologie conduttometriche e potenziometriche) parametri di processo critici ed il ripristino delle concentrazioni prefissate nelle vasche di decapaggio tramite il dosaggio dei prodotti chimici necessari.

Il trovato consente inoltre di gestire condizioni di decapaggio specifiche per tipologia di acciaio trattato attraverso la definizione di procedure operative attivabili a distanza con cui vengono automaticamente richiamate e realizzate le condizioni operative più idonee per il

decapaggio dello specifico tipo di materiale processato.

Tecnica anteriore.

Durante i processi di fabbricazione di prodotti siderurgici (come ad esempio lamiere, nastri metallici, tubi, vergella) che vengono sottoposti ad operazione di laminazione, trafilatura, imbutitura, estrusione e trattamenti termici, sulla superficie di tali materiali si formano strati di ossido che devono essere necessariamente rimossi sia per garantire un aspetto finale e proprietà di passività ed anticorrosive idonee del manufatto finito sia per consentire un ulteriore processo di laminazione del materiale.

Tali strati superficiali di ossidi vengono generalmente asportati mediante un procedimento chimico (decapaggio) che consiste nel sottoporre il materiale metallico all'azione di uno o più bagni acidi costituiti da acidi minerali inorganici (solforico, cloridrico, nitrico, fluoridrico), da soli oppure in rapporti vari tra loro, opportunamente diluiti e riscaldati, cui segue almeno una fase di risciacquo finale con acqua.

Per gli acciai inossidabili, i processi di decapaggio tradizionalmente utilizzati (che possono essere definiti "ad immersione", "a spruzzo" oppure "a turbolenza") prevedono l'impiego di una miscela di acido nitrico ed acido fluoridrico: tali processi comportano gravissimi problemi ecologici dovuti all'emissione nell'atmosfera dei sottoprodotti di reazione (ossidi di azoto estremamente tossici) nonché alla presenza di ingenti quantità di nitrati nelle acque di scarico.

Per tali motivi negli ultimi anni si sono sviluppati processi alternativi definiti "ecologici", caratterizzati dal fatto di operare in assenza di acido

nitrico.

Tra questi si sono dimostrati particolarmente efficaci a livello industriale processi che utilizzano miscele di acido solforico o cloridrico, acido fluoridrico e ioni ferrici, in cui la corretta concentrazione di detti ioni nel bagno di decapaggio viene mantenuta attraverso l'aggiunta di acqua ossigenata. Esempi di tali processi sono riportati nei brevetti italiani n° 1245594 e n° 1255655.

Nella tecnologia tradizionale di decapaggio la gestione del processo prevede normalmente un controllo saltuario del bagno di decapaggio tramite titolazioni manuali dell'acidità o della conducibilità della soluzione e del contenuto di ferro (o di metalli totali, misurando la densità della soluzione) presente nel bagno; analiticamente è inoltre possibile determinare il contenuto di acido fluoridrico tramite elettrodo ione selettivo specifico.

Alcune di queste tecniche sono state anche utilizzate per automatizzare singole operazioni in processi di decapaggio a base di acido nitrico per acciaio inossidabile.

Il brevetto US 4060717 (LECO Corp.) rivendica l'utilizzo di elettrodi ioni selettivi per lo ione idrogeno e lo ione fluoruro per la determinazione dell'acido nitrico (od altro acido forte) e dell'acido fluoridrico in bagni di decapaggio a base di acido nitrico ed acido fluoridrico; i dati di voltaggio elettrico acquisiti da un circuito di controllo sono elaborati da un microprocessore per calcolare le concentrazioni dei due acidi e regolarne la concentrazione.

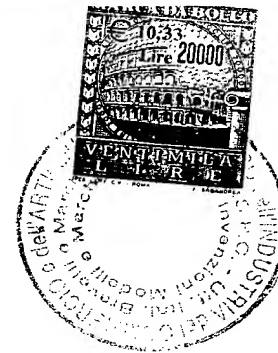
Il brevetto JP 55040908 (Nippon Steel Corp.) rivendica la

determinazione dell'acido fluoridrico e di un altro acido forte (nitrico, cloridrico, solforico) attraverso la determinazione con elettrodi ioni selettivi dei rispettivi anioni dopo passaggio della soluzione attraverso membrane a scambio anionico per regolare il dosaggio degli acidi.

Il brevetto US 5286358 (FOXBORO Corp.) determina la concentrazione di acido fluoridrico in una miscela acido nitrico/acido fluoridrico attraverso la capacità complessante dello ione ferro trivalente per lo ione fluoruro, consentendo il dosaggio degli acidi nella miscela.

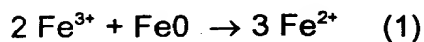
La gestione automatica in continuo di tali processi di decapaggio a base di acido nitrico, seppur migliorativa rispetto ad un controllo saltuario (manuale od automatico) effettuato (ad esempio) alcune volte al giorno, non risulta indispensabile per la gestione del processo in termini di qualità del materiale processato a causa delle caratteristiche di funzionalità di tali bagni; in particolare, nel caso di decapaggio di acciaio inossidabile tali bagni contengono normalmente elevate concentrazioni di acido nitrico (normalmente 12-15%) e contenuti di acido fluoridrico dell'ordine del 2-5%. L'elevata concentrazione di acido nitrico in soluzione garantisce allo stesso tempo acidità elevata e potere ossidante pressoché costante rendendo possibile la gestione del processo tramite aggiunte saltuarie di prodotti chimici di reintegro. Inoltre la determinazione della concentrazione degli acidi è sufficiente per avere un adeguato controllo della capacità decapante del bagno.

Al contrario, i sistemi di decapaggio esenti da acido nitrico quali quelli precedentemente citati basano le proprietà ossidanti del sistema sul controllo della quantità di ioni ferrici (Fe^{3+}) presenti o meglio sul controllo



del rapporto $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$.

In questo caso per effetto della reazione di decapaggio (1)

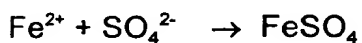
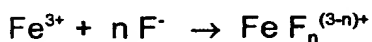


in un processo continuo per la produzione di nastri di acciaio inossidabile od in impianti automatici ad alta produttività per il decapaggio della vergella, la concentrazione di ferro trivalente, il rapporto $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ e quindi la capacità ossidante della soluzione tendono a diminuire rapidamente, modificando continuamente e drasticamente il comportamento del bagno di decapaggio.

Le condizioni ottimali devono perciò essere ripristinate continuamente attraverso l'impiego di agenti ossidanti quali ad esempio acqua ossigenata.

Inoltre la variazione della concentrazione di ferro trivalente influisce indirettamente anche sulla concentrazione degli acidi liberi presenti nel bagno.

Ad esempio, in un sistema di decapaggio basato su miscele di acido solforico, acido fluoridrico e sali ferrici tale influenza è legata ai due seguenti equilibri preferenziali:



Ciò significa che durante le reazioni di ossidazione/riduzione della coppia $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ si avrà rispettivamente liberazione di acido solforico e acido fluoridrico dai sali complessi corrispondenti, con conseguente modifica della composizione del bagno.

Un controllo del processo attraverso determinazioni analitiche

sporadiche seguite da aggiunte massicce di prodotti chimici per il ripristino delle condizioni ottimali di decapaggio determina perciò variazioni troppo ampie dei parametri del bagno con conseguenze negative sulla qualità del materiale e sui costi di processo.

D'altra parte effettuare manualmente controlli frequenti ed i successivi interventi di correzione è lungo e costoso poiché richiede l'impiego di numeroso personale per garantire una frequenza di controllo non inferiore ad un minimo prefissato (es. un controllo/ora).

La criticità dei processi di decapaggio esenti da acido nitrico è ovviamente funzione della concentrazione di ferro totale disciolto nell'unità di tempo, del numero delle vasche di soluzione da controllare, del numero di materiali che richiedono condizioni operative diverse e della possibilità pratica di poter comandare manualmente frequenti aggiunte di acidi alle vasche.

La gestione dei processi di decapaggio di acciaio inossidabile quali quelli precedentemente citati su impianti per il decapaggio di nastri di acciaio inossidabile in continuo o su impianti automatici ad alta produttività per il trattamento della vergella si è dimostrata critica per la qualità del materiale oppure risulta antieconomica se effettuata senza l'ausilio di un sistema automatico di prelievo, controllo e dosaggio dei prodotti di alimentazione.

L'apparecchiatura ed il metodo di controllo oggetto del presente trovato prevedono l'adozione di specifici accorgimenti e metodologie analitiche che li rendono idonei alla corretta gestione dei suddetti processi.

Sommario dell'invenzione.

Formano oggetto del presente trovato un'apparecchiatura ed un metodo di controllo per bagni di decapaggio esenti da acido nitrico che comprendono mezzi atti ad acquisire un campione del bagno da analizzare; mezzi atti ad analizzare il suddetto campione per determinarvi una pluralità di parametri secondo specifiche metodologie conduttometriche (per determinarvi la concentrazione dell'acido fluoridrico, dell'acido solforico o di un altro acido inorganico forte) e potenziometriche (per determinarvi la concentrazione del ferro bivalente e del ferro trivalente) nonché i valori di potenziale redox del suddetto campione diluito e la sua temperatura; mezzi di ripristino, atti a calcolare, in risposta ai valori rilevati, i quantitativi di elementi di correzione (preferibilmente acido fluoridrico, acido solforico ed un agente ossidante) da aggiungere al bagno di decapaggio per ripristinarvi i valori prefissati dei suddetti parametri ed a comandare almeno un attuatore per immettere nel bagno di decapaggio i suddetti quantitativi degli elementi di correzione.

Elenco delle figure

Il trovato sarà ora meglio descritto con riferimento ad un esempio di realizzazione a carattere non limitativo illustrato nelle figure allegate, dove:

- la figura 1 mostra schematicamente un impianto comprendente un'apparecchiatura di analisi secondo il trovato;
- la figura 2 mostra uno schema a blocchi semplificato di un'apparecchiatura di analisi secondo il trovato;
- la figura 3 mostra schematicamente il vaso di analisi CA di figura 2,

comprendente un sistema di misura di tipo conduttometrico ed una forma preferita di realizzazione dei mezzi di lavaggio del vaso stesso e dell'elettrodo di misura;

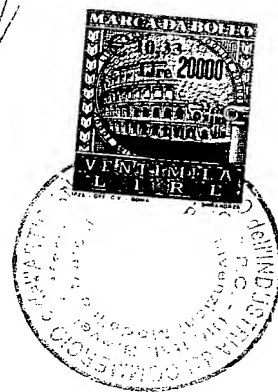
- la figura 4 mostra schematicamente il vaso di analisi CA di figura 2, comprendente un sistema di misura di tipo potenziometrico ed una forma preferita di realizzazione dei mezzi di lavaggio del vaso stesso e degli elettrodi di misura.

Nelle figure allegate, gli elementi corrispondenti saranno identificati mediante gli stessi riferimenti.

Descrizione dettagliata dell'invenzione

La figura 1 mostra schematicamente un impianto, comprendente un'apparecchiatura di analisi secondo il trovato, costituito da:

- una pluralità di vasche di decapaggio V (V1,, Vn);
- un'apparecchiatura di analisi A (che sarà descritta con riferimento allo schema a blocchi semplificato di figura 2) che, nell'esempio di realizzazione qui descritto, è costituita da una coppia di apparecchiature di analisi (A1, A2) operanti contemporaneamente su parametri diversi;
- una pluralità di serbatoi S (S1, S2, S3), ciascuno dei quali contiene una soluzione a concentrazione prefissata di uno degli elementi di correzione [un acido minerale forte (preferibilmente acido solforico), acido fluoridrico ed un prodotto ossidante costituito preferibilmente, ma non necessariamente da acqua ossigenata] da immettere nel bagno di decapaggio contenuto in una delle vasche V;
- una pluralità di tubature di ricircolo permanente, atte a garantire la rappresentatività della soluzione da analizzare, che collegano



ordinatamente le vasche V agli ingressi di campionamento I (figura 2) dell'apparecchiatura di analisi A;

- una pluralità di tubature per il dosaggio degli elementi di correzione, che collegano i serbatoi S alle vasche V;
- mezzi di comando che consentono all'apparecchiatura di analisi A di comandare l'erogazione degli elementi di correzione contenuti nei serbatoi S.

In figura 1 si sono omessi per semplicità di realizzazione grafica (elettro)valvole, pompe, attuatori, mezzi di filtraggio e di lavaggio (in sé noti) attivati con cadenza prefissata ed altri (eventuali) componenti circuitali non rilevanti al fine della presente descrizione.

L'apparecchiatura di analisi A comprende (figura 2) mezzi atti ad acquisire da una vasca V un campione del bagno di decapaggio da analizzare, ad analizzarlo per determinarvi secondo specifiche metodologiche conduttometriche e potenziometriche i parametri prefissati (la concentrazione dell'acido minerale forte, ad esempio dell'acido solforico, dell'acido fluoridrico, del ferro bivalente e del ferro trivalente) nonché il potenziale redox del suddetto campione diluito e la sua temperatura, a calcolare i quantitativi degli elementi di correzione da immettere dai serbatoi S nella vasca V per la correzione dei parametri prefissati ed a comandare gli attuatori posti all'uscita dei serbatoi S per immettere nel bagno di decapaggio i quantitativi calcolati di tali elementi di correzione.

Nella presente descrizione, con la dizione "acido solforico" si indica qualsiasi acido minerale forte.

Poiché il tempo per la determinazione analitica della concentrazione dell'acido solforico e dell'acido fluoridrico è molto inferiore a quello richiesto per determinare la concentrazione degli ioni ferro (alcuni minuti contro 30 minuti circa), preferibilmente le apparecchiature di analisi (A1, A2) sono apparecchiature distinte, ciascuna delle quali è specializzata in una delle suddette analisi (determinazione delle concentrazioni dell'acido solforico e dell'acido fluoridrico, rispettivamente determinazione della concentrazione degli ioni ferro).

Le apparecchiature di analisi (A1, A2) possono essere gestite da una unità logica di livello superiore, non illustrata nelle figure per semplicità di rappresentazione grafica, che può essere prevista "in loco" oppure allocata in una sede remota e collegata alle apparecchiature di analisi (A1, A2) mediante mezzi trasmissivi bidirezionali in sé noti.

In alternativa, le apparecchiature di analisi (A1, A2) possono essere uguali tra loro e comprendenti i mezzi di analisi atti a determinare le concentrazioni sia degli acidi (acido solforico e acido fluoridrico) sia degli ioni ferro.

In tal caso, l'impianto secondo il trovato potrebbe funzionare anche in caso di malfunzionamento di una delle apparecchiature di analisi (A1, A2).

La figura 2 mostra uno schema a blocchi semplificato di un'apparecchiatura di analisi A (A1, A2) di figura 1, che comprende in combinazione tra loro:

- un modulo di campionamento C, i cui ingressi di campionamento I (I1,.....In) sono ordinatamente collegati alle tubature di ricircolo

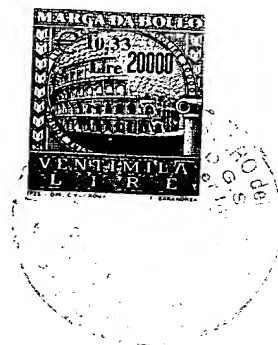
permanente tra le vasche di decapaggio V (V_1, \dots, V_n ; figura 1) e l'apparecchiatura di analisi A; all'interno del modulo di campionamento C è presente almeno un serbatoio (non illustrato in figura) in cui viene caricato il campione di bagno di decapaggio da analizzare;

- un deposito di reagenti DR, contenente almeno i contenitori per i reagenti necessari alle analisi;

- mezzi di dosaggio D (D_1, D_2) atti a prelevare dai suddetti contenitori quantità prefissate dei reagenti necessari all'analisi ed a trasferirle nel vaso di analisi CA, dove parte dei mezzi di dosaggio (D) è atta a prelevare quantità elevate di reagente con una precisione bassa (dal 2 al 5% circa), mentre i rimanenti sono atti a prelevare quantità ridotte di reagente con una precisione elevata (0,1% circa); in figura 2 i mezzi di dosaggio D a bassa precisione e quelli a precisione elevata sono stati raggruppati in due unità funzionali distinte (D_1, D_2);

- il vaso d'analisi CA, in cui sono allocati gli elettrodi di misura (indicati schematicamente in figura 2 con EM) utilizzati per le analisi, che riceve dal modulo di campionamento C il campione di bagno da analizzare, dai mezzi di dosaggio D i reagenti richiesti per l'analisi e da un serbatoio W (non illustrato in figura) l'acqua (avente preferibilmente conducibilità inferiore a 100 microsiemens) necessaria per diluire il suddetto campione secondo un rapporto di diluizione prefissato; in figura 2 sono stati omessi per semplicità di rappresentazione grafica ulteriori elementi (ad esempio: agitatori) eventualmente presenti nel vaso di analisi CA ma estranei al presente trovato.

- l'unità logica UL, che controlla e gestisce le procedure di analisi,



acquisisce ed elabora le informazioni fornite dagli elettrodi di misura EM e comanda gli attuatori per immettere nel bagno di decapaggio le soluzioni degli elementi di correzione contenute nei serbatoi S (figura 1).

In una forma di realizzazione preferita ma non limitativa i mezzi di dosaggio D appartenenti all'unità funzionale D1 sono costituiti da pompe peristaltiche a portata costante, mentre quelli appartenenti all'unità funzionale D2 sono costituiti da siringhe in materiale antiacido (ad esempio PES), azionate da un motore elettrico passo-passo.

Sempre in una forma preferita di realizzazione, l'apparecchiatura di analisi A comprende inoltre mezzi (che saranno descritti con riferimento alle figure 3 e 4) che consentono di lavare il vaso di analisi CA e gli elettrodi di misura EM con acqua dopo ogni misura e con una soluzione chimica (preferibilmente ma non necessariamente acido cloridrico al 10-20%) dopo un numero di analisi prefissato: ciò consente di mantenere gli elettrodi di misura EM in condizioni ottimali, di ottenere risultati analitici affidabili, di ridurre al minimo gli interventi di manutenzione e di allungare enormemente la vita degli elettrodi EM.

Per garantire una qualità costante del prodotto finito, ciascun tipo o famiglia di materiali da decapare deve essere trattato secondo parametri di lavoro standard e caratteristici (concentrazione dell'acido fluoridrico e solforico, concentrazione del ferro bivalente e trivalente, rapporto tra ioni ferro trivalente e ioni ferro bivalente, concentrazione dell'acqua ossigenata, temperatura del campione da analizzare, eccetera): in una forma preferita di realizzazione del trovato i parametri che caratterizzano ciascuna lavorazione e quelli di funzionamento dell'apparecchiatura di

i valori risultanti dall'analisi e quelli attesi superano valori prefissati.

Secondo una possibile forma di realizzazione del trovato, non illustrata in figura, l'unità logica UL può essere collegata ad un posto centrale d'operatore e/o ad un'unità logica di livello più elevato, da cui può essere controllata e gestita; come detto in precedenza, tale unità logica di livello più elevato può essere allocata "in loco" oppure essere remota.

In particolare, ad ogni cambio di lavorazione l'operatore del posto centrale può modificare la procedura operativa eseguita da una o più unità logiche UL attivando quella relativa alla lavorazione di volta in volta in corso; l'operatore può anche richiamare da una o più unità logiche UL una procedura operativa, modificarla e farla eseguire dalle unità logiche UL e/o immettere una nuova procedura operativa memorizzandola nelle unità logiche UL.

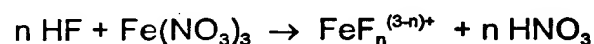
Vengono ora descritte le metodologie analitiche utilizzate per le analisi dei bagni di decapaggio, in modo tale da comprendere meglio i particolari descritti facenti parte della presente invenzione.

a) Determinazione conduttometrica dell'acido solforico e dell'acido fluoridrico (o di un altro acido forte rispetto all'acido fluoridrico).

Questa determinazione si basa sul principio che, in una soluzione acquosa costituita da una miscela di un acido debole quale l'acido fluoridrico e di un acido più forte rispetto ad esso (quale ad esempio l'acido solforico), la conducibilità della soluzione è praticamente equivalente a quella derivante dal solo acido forte alla stessa concentrazione; il metodo sfrutta inoltre (in uno stadio successivo ad una prima lettura di conducibilità fatta su un campione di bagno di

decapaggio opportunamente diluito per determinare la concentrazione dell'acido solforico) l'elevata affinità dell'acido fluoridrico per un catione metallico dosato nella soluzione sotto forma di sale. L'anione del sale deve derivare preferibilmente da un acido forte (ad esempio, acido nitrico o cloridrico) in modo tale che la reazione di formazione di fluorocomplessi tra il catione metallico e l'acido fluoridrico generi un significativo aumento di conducibilità dovuto alla liberazione di una quantità equivalente di acido forte completamente dissociato, rilevato attraverso una seconda misura conduttometrica.

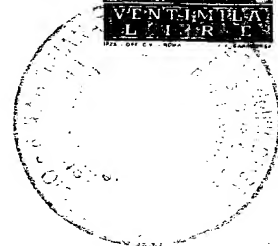
Ad esempio:



Tale aumento di conducibilità è perciò proporzionale alla concentrazione dell'acido fluoridrico che, dopo opportuna taratura, può essere determinata quantitativamente.

Esempi di tali sali sono nitrato ferrico, cloruro ferrico, alluminio nitrato ed alluminio cloruro; nella forma preferita di realizzazione dell'invenzione viene utilizzata una soluzione di nitrato ferrico nonoidrato alla concentrazione di 750 g/l.

Per garantire una risposta sufficientemente lineare della conducibilità al variare della concentrazione degli acidi, la diluizione del campione deve essere attentamente valutata in funzione delle concentrazioni degli acidi presenti nel bagno da analizzare; a titolo di esempio non limitativo, per concentrazioni di acido solforico inferiori a 200 g/l e di acido fluoridrico inferiori a 60 g/l risultano idonei rapporti di diluizione da 1:100 sino a 5:100 e preferibilmente di 4:100.



Un'altra variabile fondamentale per ottenere risultati affidabili e che deve essere gestita dall'unità logica UL dell'apparecchiatura di analisi A è la temperatura del campione dopo la diluizione con acqua; infatti in un ambiente industriale la temperatura dell'acqua può avere oscillazioni sensibili (generalmente da $+5^{\circ}\text{C}$ a $+40^{\circ}\text{C}$) a seconda della stagione, della provenienza dell'acqua e del tempo di stoccaggio nel serbatoio W.

E' evidente che una determinazione conduttometrica è fortemente influenzata dalla temperatura e normalmente questo problema viene superato attraverso il sistema di compensazione automatica incorporato nello strumento di misura; nel caso in questione la compensazione automatica è in grado di compensare correttamente solo l'effetto sulla prima lettura conduttometrica (determinazione della concentrazione dell'acido solforico), ma non sulla seconda (determinazione della concentrazione dell'acido fluoridrico) effettuata dopo l'aggiunta di nitrato ferrico in quanto, essendo cambiata la composizione della soluzione, la dipendenza di quest'ultima dalla temperatura è diversa rispetto a quella che si ha prima dell'aggiunta del nitrato ferrico.

Questo problema critico viene risolto da un'apparecchiatura d'analisi A realizzata secondo il trovato, la cui unità logica UL tiene conto della variazione di conducibilità dovuta all'aggiunta del volume v_3 della soluzione di nitrato ferrico in funzione della temperatura del campione.

La quantità di nitrato ferrico nel corso della titolazione deve essere tale da garantire la totale complessazione dell'acido fluoridrico; nel sistema in esame, per concentrazioni di acido fluoridrico inferiori a 60 g/l il rapporto tra il volume v_1 del campione di bagno prelevato e il volume v_3

di una soluzione a 750 g/l di nitrato ferrico nonoidrato deve essere maggiore di 0,5 e preferibilmente eguale a 1.

A titolo di esempio non limitativo viene riportata la procedura operativa ed i relativi calcoli per una diluizione relativa del campione di 4:100 in volume:

- riempimento del vaso di analisi CA, mediante i mezzi di dosaggio D2, con un volume prefissato v_2 di acqua con conducibilità inferiore a 100 microsiemens per ottenere un rapporto di diluizione 4:100;
- prelievo dal modulo di campionamento C (mediante i mezzi di dosaggio D2) di un volume prefissato v_1 del campione di bagno di decapaggio da analizzare;
- avvio dell'agitazione della soluzione;
- prima lettura conduttometrica (L_1);
- aggiunta di un volume prefissato $v_3 = v_1$ di una soluzione a 750 g/l di nitrato ferrico nonoidrato;
- agitazione della soluzione e rilevazione della temperatura T;
- seconda lettura conduttometrica (L_2).

L'unità logica UL acquisisce i dati L_1 , L_2 , T e determina automaticamente le concentrazioni degli acidi attraverso i seguenti calcoli:

- concentrazione dell'acido solforico (g/l) = $a * L_1^2 + b * L_1 - c$
- concentrazione dell'acido fluoridrico (g/l) = $a_1 * \delta^2 + b_1 * \delta - c_1$

dove: a , b , c , a_1 , b_1 , c_1 = coefficienti delle equazioni quadratiche; $\delta = L_2 - L_1 - \phi$; $\phi = c_2 + (c_3 * T)$; c_2 , c_3 = costanti dipendenti dalla quantità di nitrato ferrico aggiunta al campione diluito prima della seconda lettura conduttometrica.

Nell'esempio in questione:

$a = 0,0066$; $b = 5,015$; $c = 6,98$;

$a_1 = 0,0120$; $b_1 = 2,881$; $c_1 = 3,81$;

$c_2 = 9,632$; $c_3 = 0,297$.

La figura 3 mostra le caratteristiche della cella di conducibilità CC, la cui particolare forma consente di minimizzare gli effetti negativi dovuti alla elevata viscosità della soluzione, nonché di facilitare il lavaggio delle placchette platinizzate di lettura.

Essa è costituita da un corpo cavo B, realizzato in vetro e di forma sostanzialmente cilindrica, al cui interno è allocata la coppia di placchette di platino annerite EL; nella parte inferiore ed in quella superiore del corpo cavo B sono presenti due fori (F1, F2) per far circolare all'interno del corpo cavo B il campione da analizzare.

Preferibilmente il corpo cavo B ha un diametro di 20 mm circa (e comunque compreso tra 17 e 23 mm circa) ed un'altezza di 40 mm circa (e comunque compresa tra 35 e 45 mm circa); le dimensioni delle placchette EL sono di 10 x 5 mm circa (e comunque comprese tra 8 x 12 mm circa e 3 x 7 mm circa) e la loro distanza è di 15 mm circa (e comunque compresa tra 12 e 18 mm circa).

Per evitare la polarizzazione degli elettrodi EL, il circuito elettrico di misura connesso alla cella di conducibilità CC (non illustrato in figura per semplicità di rappresentazione grafica) deve lavorare ad alta frequenza (da 25 a 40 kHz).

b) Determinazione del ferro bivalente

La determinazione del ferro bivalente si esegue attraverso analisi

potenziometrica per titolazione con potassio permanganato secondo la metodologia classica.

La sequenza operativa prevede:

- riempimento del vaso di analisi CA con un volume v_2 di acqua, prefissato attraverso il tubo di troppo pieno TP e tale da ottenere un rapporto di diluizione $\geq 1:50$;
- prelievo dal modulo di campionamento C (mediante i mezzi di dosaggio D2) di un volume prefissato v_1 del campione di bagno di decapaggio da analizzare e sua immissione nel vaso di analisi CA;
- acidificazione del campione del bagno di decapaggio diluito immettendo nel vaso di analisi CA (mediante i mezzi di dosaggio D1) un volume noto ma non critico di una soluzione di un acido forte, ad esempio di una soluzione di acido solforico 1:1 in peso;
- titolazione potenziometrica a punto finale fisso o con ricerca automatica del punto finale con una soluzione di potassio permanganato 0,1 normale aggiunta nel vaso di analisi CA mediante i mezzi di dosaggio D2;
- svuotare e lavare con acqua il vaso di analisi CA.

c) Determinazione del ferro trivalente

La determinazione del ferro trivalente sfrutta la tecnica di titolazione iodometrica, ma impiega alcuni accorgimenti specifici affinché sia applicabile tramite apparecchiatura automatica con risultati affidabili e riproducibili.

Essa prevede la seguente sequenza operativa:

- riempimento del vaso di analisi CA con un volume v_2 di acqua,



prefissato attraverso il tubo di troppo pieno TP e tale da ottenere un rapporto di diluizione $\geq 1:50$;

- prelievo dal modulo di campionamento C (mediante i mezzi di dosaggio D2) di un volume prefissato v_1 del campione di bagno di decapaggio da analizzare e sua immissione nel vaso di analisi CA;

- avvio dell'agitazione della soluzione;

- aggiunta nel vaso di analisi CA (mediante i mezzi di dosaggio D1) di un volume prefissato ma non critico di una soluzione di lantanio nitrato a concentrazione nota;

- attesa di 30 secondi in condizioni di quiete;

- aggiunta nel vaso di analisi CA (mediante i mezzi di dosaggio D1) di un volume prefissato ma non critico di una soluzione di acido cloridrico 1:1 in volume;

- aggiunta nel vaso di analisi CA (mediante i mezzi di dosaggio D1) di un volume prefissato ma non critico di una soluzione di potassio ioduro, ad esempio con concentrazione 1 kg/l;

- attesa di 5 minuti in condizioni di quiete;

- avvio dell'agitazione della soluzione;

- titolazione per via potenziometrica con sodio tiosolfato 0,1 normale (aggiunto mediante i mezzi di dosaggio D2) dello iodio liberato dalla reazione del ferro trivalente con ioduro di potassio;

- svuotamento e lavaggio con acqua del vaso di analisi CA.

Aspetto rilevante per l'applicazione in automatico di questa analisi è l'utilizzo del lantanio nitrato; l'aggiunta di un sale contenente un catione in grado di complessare lo ione fluoruro legato allo ione ferro è

serbatoio SR) che flussa in continuo attraverso un setto poroso SP posto all'estremità di un tubetto T in materiale plastico.

Il flusso continuo dell'elettrolito attraverso il setto poroso SP ha lo scopo di consentire il contatto elettrico, di impedire che il setto poroso SP venga direttamente a contatto con l'acido fluoridrico contenuto nel bagno di decapaggio e di rigenerare l'elettrolito che si rinnova continuamente.

In una sua forma preferita di realizzazione, l'elettrodo di misura E è costituito da un corpo in materiale antiacido che porta all'estremità una placca di platino P la cui superficie, lucidata a specchio, è rivolta verso il basso: tale disposizione impedisce ai sali derivanti dai prodotti di reazione di depositarsi sulla placca P dell'elettrodo di misura E e di sporcarla.

Vantaggiosamente l'elettrolito, costituito generalmente da cloruro di potassio 3 molare, viene addizionato con glicerina al 10% (o con altro prodotto avente una viscosità a 20 °C compresa tra 1,15 e 1,45 centipoise, inerte al sistema di lavoro e funzionalmente equivalente) per aumentarne la viscosità e ridurre la velocità di flusso, aumentando così l'autonomia del sistema potenziometrico a parità di volume del serbatoio SR.

d) Determinazione dell'acqua ossigenata.

La determinazione dell'acqua ossigenata libera nei processi di decapaggio esenti da acido nitrico quali quelli descritti è necessaria nel caso del controllo dei bagni di finitura/passivazione generalmente utilizzati quale ultimo stadio prima del risciacquo finale nel trattamento degli acciai ferritici e martensitici: normalmente tali bagni sono costituiti

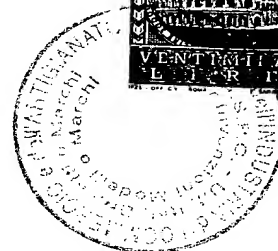
da acido solforico (20-60 g/l), da acqua ossigenata (3-10 g/l) ed eventualmente da acido fluoridrico.

La metodologia analitica e la sequenza operativa utilizzate per la determinazione dell'acqua ossigenata sono le stesse utilizzate per la determinazione del ferro bivalente nei bagni di decapaggio.

e) Determinazione del potenziale redox.

L'apparecchiatura in oggetto, prima di eseguire la determinazione del ferro bivalente, determina sul campione diluito del bagno di decapaggio il valore del potenziale redox della soluzione tramite una misura con il sistema potenziometrico precedentemente descritto; il valore così determinato è molto vicino (± 20 mV) al valore del potenziale redox misurato nel bagno prima della diluizione del bagno stesso. Il valore determinato viene confrontato con un "range" di valori (normalmente da 200 a 550 mV) impostati a piacere nell'unità logica UL ed utilizzato come un primo indice del corretto funzionamento del sistema: se il valore misurato "esce" dal suddetto "range" l'unità logica UL dell'apparecchiatura di analisi A blocca la procedura d'analisi e genera una segnalazione di allarme. Inoltre, la determinazione del potenziale redox viene effettuata con frequenza prefissata (normalmente una volta alla settimana) su una soluzione standard a potenziale noto (normalmente 468 mV) per la taratura del sistema potenziometrico.

Come detto in precedenza, l'unità logica UL di un'apparecchiatura di analisi A realizzata secondo il trovato (dopo aver determinato i parametri prefissati nel campione del bagno di decapaggio analizzato) calcola il quantitativo di ciascuna delle soluzioni a concentrazione prefissata degli



elementi di correzione (acido solforico, acido fluoridrico e prodotto ossidante) contenute nei serbatoi S da aggiungere al bagno di decapaggio per ripristinarvi i valori prefissati dei parametri prefissati e comanda gli attuatori (costituiti ad esempio da pompe dosatrici oppure da elettrovalvole) posti all'uscita dei serbatoi S per immettere nel bagno di decapaggio i quantitativi calcolati delle soluzioni degli elementi di correzione.

Essendo note le caratteristiche dell'impianto (volume della vasca V, portata di ciascun attuatore, valori prefissati degli elementi prefissati, concentrazione degli elementi di correzione, eccetera), per calcolare i quantitativi delle soluzioni degli elementi di correzione da aggiungere al bagno di decapaggio è sufficiente che l'unità logica UL determini per quanto tempo attivare i corrispondenti attuatori.

Studi e verifiche compiuti dalla Richiedente hanno mostrato che, per riportare ai valori prefissati le concentrazioni nel bagno di decapaggio dell'acido solforico, dell'acido fluoridrico, dello ione ferro trivalente e del prodotto ossidante, l'unità logica UL deve attivare ciascuno degli attuatori che regolano l'immissione nel bagno di decapaggio delle soluzioni di acido solforico, di acido fluoridrico e del prodotto ossidante per un tempo s (in secondi) espresso dalla seguente formula:

$$s = K * (v_0 - v_m) * v_b / p$$

dove:

s = tempo di attivazione dell'attuatore (sec);

K = fattore di prodotto inversamente proporzionale alla concentrazione dell'elemento di correzione (l/g);

v_0 = concentrazione prefissata dell'elemento prefissato (g/l)

v_m = concentrazione dell'elemento prefissato risultante dall'analisi (g/l);

v_b = volume della vasca V

p = portata dell'attuatore (l/sec)

Per riportare invece al valore prefissato il rapporto R tra la concentrazione dello ione ferro trivalente e quella dello ione ferro bivalente, l'unità logica UL determina come segue il tempo di attivazione s_1 (in secondi) dell'attuatore che regola l'immissione nel bagno di decapaggio della soluzione del prodotto ossidante:

1) calcola: $B_1 = A * R$

dove A è la concentrazione dello ione ferro (g/l) bivalente risultante dall'analisi permanganometrica, R è il rapporto prefissato tra la concentrazione dello ione ferro trivalente e quella dello ione ferro bivalente e B_1 è la concentrazione teorica dello ione ferro trivalente,

2) confronta B_1 con B (concentrazione dello ione ferro trivalente risultante dall'analisi iodometrica; g/l);

3) se $B \geq B_1$ (la concentrazione dello ione ferro trivalente misurata è maggiore di quella teorica) l'unità logica UL non effettua nessun intervento;

4) se $B < B_1$ (la concentrazione dello ione ferro trivalente è minor di quella teorica), l'unità logica UL determina il tempo di attivazione s_1 (in secondi) dell'attuatore che regola l'immissione nel bagno di decapaggio della soluzione del prodotto ossidante mediante la seguente formula:

$$s_1 = K * K_1 * C/p$$

dove :

s_1 = tempo di attivazione dell'attuatore (sec)

K = fattore di prodotto, inversamente proporzionale alla concentrazione dell'elemento di correzione (l/g);

K_1 = fattore proporzionale al volume della vasca V (l);

$C = (B_1 - B)/R$ = quantità di ione ferro bivalente da ossidare per ripristinare il valore di ferro prefissato (g/l);

p = portata dell'attuatore (l/sec)

La figura 3 mostra schematicamente una vista esplosa del vaso di analisi CA di figura 2, comprendente un sistema di misura di tipo conduttometrico ed una forma preferita di realizzazione dei mezzi di lavaggio del vaso d'analisi CA e della cella di misura CC.

In figura 3 sono visibili:

- la cella di misura della conducibilità CC, utilizzata per la misura conduttometrica;
- il vaso di analisi CA;
- lo scarico di troppo pieno TP, mobile, la cui posizione (comandata dall'unità logica UL) consente di determinare il livello del liquido nel vaso d'analisi CA, rispettivamente di svuotare il vaso stesso;
- i mezzi di lavaggio (F,U), comandati dall'unità logica UL, che consentono di lavare il vaso d'analisi CA e la cella di misura della conducibilità CC.

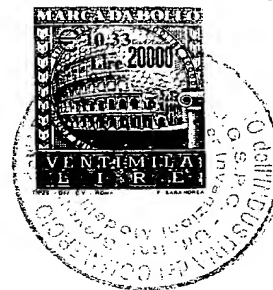
La figura 4 mostra schematicamente una vista esplosa del vaso di analisi CA di figura 2, comprendente un sistema di misura di tipo potenziometrico ed una forma preferita di realizzazione, analoga a quella di figura 3, dei mezzi di lavaggio del vaso d'analisi CA e degli

elettrodi di misura.

In figura 4 sono visibili:

- il sistema potenziometrico, che comprende l'elettrodo di misura E, l'elettrodo di riferimento R posto all'esterno del vaso di analisi CA ed il ponte salino, costituito da un elettrolito contenuto nel serbatoio SR che flussa in continuo attraverso il setto poroso SP posto all'estremità del tubetto in materiale plastico T;
- il vaso di analisi CA;
- lo scarico di troppo pieno TP, mobile, la cui posizione (comandata dall'unità logica UL) consente di determinare il livello del liquido nel vaso d'analisi CA, rispettivamente di svuotare il vaso stesso;
- i mezzi di lavaggio (F,U), comandati dall'unità logica UL, che consentono di lavare il vaso d'analisi CA, l'estremità dell'elettrodo E ed il setto poroso SP.

Nella forma preferita di realizzazione illustrata nelle figure 3 e 4, tali mezzi di lavaggio comprendono una pluralità di feritoie F disposte lungo il bordo superiore del vaso d'analisi CA ed un ugello U atto a spruzzare con un getto d'acqua l'estremità dell'elettrodo di misura E ed il setto poroso SP, rispettivamente la cella di misura della conducibilità CC; nelle figure 3 e 4 sono inoltre visibili il coperchio CP del vaso d'analisi CA e mezzi MS atti a supportare l'elettrodo E ed il tubetto T del sistema potenziometrico, rispettivamente la cella di misura della conducibilità CC, ed i tubetti (non esplicitamente indicati in figura 3 e/o 4) che collegano i mezzi di dosaggio D (D1, D2) al vaso d'analisi CA; il coperchio CP ed i mezzi di supporto MS non saranno descritti perché in



sé noti e comunque estranei al presente trovato.

Preferibilmente il vaso d'analisi CA, l'elettrodo di misura E ed il setto poroso SP (rispettivamente il vaso d'analisi CA e la cella di misura della conducibilità CC) vengono lavati con acqua dopo ogni analisi, mentre vengono lavati con una soluzione chimica dopo un numero prefissato di analisi.

Per lavare con acqua dopo ogni analisi i suddetti elementi l'unità logica UL effettua ordinatamente i passi funzionali di:

- svuotare completamente il vaso di analisi CA;
- farvi defluire a cascata un abbondante flusso d'acqua attraverso le feritoie F;
- riempire d'acqua il vaso d'analisi CA fino ad immergervi l'estremità dell'elettrodo E ed il setto poroso SP, rispettivamente la cella di misura della conducibilità CC;
- svuotare il vaso d'analisi CA;
- pulire ulteriormente l'estremità dell'elettrodo E ed il setto poroso SP, rispettivamente la cella di misura della conducibilità CC con un getto d'acqua spruzzatovi direttamente mediante l'ugello U;
- svuotare dall'acqua il vaso d'analisi CA e predisporlo all'analisi successiva.

Per lavare con una soluzione chimica (preferibilmente acido cloridrico al 10-20%) dopo un numero prefissato di analisi il vaso d'analisi CA, l'estremità dell'elettrodo E ed il setto poroso SP (rispettivamente il vaso d'analisi CA e la cella di misura della conducibilità CC), l'unità logica UL riempie d'acqua il vaso d'analisi CA mediante le feritoie F fino ad

immergervi l'estremità dell'elettrodo E ed il setto poroso SP, rispettivamente la cella di misura della conducibilità CC, preleva da un serbatoio (posto, preferibilmente ma non necessariamente, nel deposito reagenti DR) il quantitativo di prodotto (preferibilmente acido cloridrico) necessario per realizzare la suddetta soluzione chimica di lavaggio e lo immette nel vaso d'analisi CA; dopo un tempo prefissato, l'unità logica UL svuota il vaso d'analisi CA ed asporta ogni traccia della soluzione chimica effettuando un lavaggio con acqua.

Inoltre, in condizioni di riposo il vaso di analisi CA viene riempito completamente con acqua mediante le feritoie F e l'ugello U per evitare che l'estremità dell'elettrodo E ed il setto poroso SP, rispettivamente la cella di misura della conducibilità CC possano essere sporcati e/o danneggiati.

Senza uscire dall'ambito del trovato possibile per un tecnico apportare all'apparecchiatura di controllo per bagno di decapaggio oggetto della presente descrizione tutte le modifiche ed i perfezionamenti suggeriti dalla normale esperienza e dalla naturale evoluzione della tecnica.

RIVENDICAZIONI

1) Apparecchiatura di controllo per bagni di decapaggio esenti da acido nitrico, caratterizzata dal fatto di comprendere mezzi atti ad acquisire un campione del bagno da analizzare; mezzi atti ad analizzare il suddetto campione per determinarvi una pluralità di parametri secondo specifiche metodologie conduttometriche e potenziometriche nonché i valori di potenziale redox del suddetto campione diluito e la sua temperatura; mezzi di ripristino atti a calcolare, in risposta ai valori rilevati, i quantitativi di elementi di correzione da aggiungere al bagno di decapaggio per ripristinarvi i valori prefissati dei suddetti parametri ed a comandare almeno un attuatore per immettere nel bagno di decapaggio i suddetti quantitativi degli elementi di correzione.

2) Apparecchiatura come alla rivendicazione 1, caratterizzata dal fatto che i suddetti parametri sono la concentrazione dell'acido solforico, dell'acido fluoridrico e degli ioni ferro bivalente e trivalente.

3) Apparecchiatura come alla rivendicazione 1, caratterizzata dal fatto che i mezzi di ripristino immettono nel bagno di decapaggio quantitativi calcolati di soluzioni a concentrazione prefissata degli elementi di correzione.

4) Apparecchiatura come alla rivendicazione 3, caratterizzata dal fatto che gli elementi di correzione sono l'acido solforico, l'acido fluoridrico ed un prodotto ossidante.

5) Apparecchiatura come alla rivendicazione 4, caratterizzata dal fatto che il prodotto ossidante è costituito da acqua ossigenata.

6) Apparecchiatura come alla rivendicazione 1, caratterizzata dal fatto di

comprendente almeno un'apparecchiatura di analisi (A).

7) Apparecchiatura come alla rivendicazione 6, caratterizzata dal fatto di comprendere due apparecchiature di analisi (A1, A2) operanti contemporaneamente su parametri diversi.

8) Apparecchiatura come alle rivendicazioni 2, 4 e 7, caratterizzata dal fatto che una delle apparecchiature d'analisi (A1, rispettivamente A2) determina le concentrazioni nel bagno di decapaggio dell'acido solforico e dell'acido fluoridrico e vi immette acido solforico ed acido fluoridrico per ripristinarvi i valori di concentrazione prefissati e dal fatto che l'altra apparecchiatura d'analisi (A2, rispettivamente A1) determina le concentrazioni nel bagno di decapaggio degli ioni ferro e vi immette il prodotto ossidante per ripristinare al valore prefissato la concentrazione dello ione ferro trivalente e/o il rapporto tra ione ferro trivalente e ione ferro bivalente.

9) Apparecchiatura come alla rivendicazione 6, caratterizzata dal fatto che l'apparecchiatura di analisi (A) comprende, in combinazione tra loro:

- un modulo di campionamento (C), comprendente ingressi di campionamento (I) ordinatamente collegati alle vasche di decapaggio (V) per caricare in almeno un serbatoio posto all'interno del modulo di campionamento (C) il campione di bagno di decapaggio da analizzare;
- un deposito reagenti (DR), comprendente almeno i contenitori per i reagenti utilizzati per analizzare il campione di bagno di decapaggio;
- mezzi di dosaggio (D), atti a prelevare da contenitori allocati nel deposito reagenti (DR) quantità prefissate di reagenti ed a trasferirle in un vaso d'analisi (CA);



- il vaso d'analisi (CA), in cui sono allocati gli elettrodi di misura (EM) utilizzati per l'analisi del campione di bagno di decapaggio e che riceve dal modulo di campionamento (C) il campione di bagno di decapaggio da analizzare e dai mezzi di dosaggio (D) i reagenti richiesti per l'analisi;

- un'unità logica (UL), atta a controllare e gestire le procedure d'analisi, ad acquisire ed elaborare le informazioni fornite dagli elettrodi di misura (EM) ed a pilotare l'almeno un attuatore per immettere nel bagno di decapaggio gli elementi di correzione.

10) Apparecchiatura come alla rivendicazione 9, caratterizzata dal fatto che parte dei mezzi di dosaggio (D) è atta a prelevare quantità elevate di reagente con una bassa precisione (dal 2 al 5% circa) e che i rimanenti mezzi di dosaggio (D) sono atti a prelevare quantità ridotte di reagente con precisione elevata (0,1% circa).

11) Apparecchiatura come alla rivendicazione 10, caratterizzata dal fatto che i mezzi di dosaggio (D) a bassa precisione e quelli a precisione elevata sono raggruppati in due unità funzionali distinte (D1, D2).

12) Apparecchiatura come alla rivendicazione 9, caratterizzata dal fatto di comprendere inoltre mezzi atti a fornire all'apparecchiatura di analisi (A) l'acqua per il lavaggio del vaso d'analisi (CA) e degli elettrodi di misura (EM) e per diluire secondo un rapporto di diluizione prefissato il campione di bagno di decapaggio contenuto nel vaso d'analisi (CA).

13) Apparecchiatura come alla rivendicazione 12, caratterizzata dal fatto che l'acqua di lavaggio e di diluizione ha una conducibilità inferiore a 100 microsiemens.

14) Apparecchiatura come alla rivendicazione 9, caratterizzata dal fatto

che ciascuna unità logica (UL) è collegata ad un posto centrale d'operatore e/o ad un'unità logica di livello più elevato, da cui è controllata e gestita.

15) Apparecchiatura come alla rivendicazione 1, caratterizzata dal fatto che i mezzi per effettuare misure conduttometriche comprendono una cella di misura della conducibilità (CC) presentante ad un'estremità un corpo in vetro cavo (B), di forma sostanzialmente cilindrica, al cui interno è allocata una coppia di placchette di platino annerite (EL), nella parte inferiore ed in quella superiore del corpo cavo (B) essendo presenti fori (F1, F2) atti far circolare all'interno del corpo cavo (B) il campione di bagno di decapaggio contenuto nel vaso di analisi (CA).

16) Apparecchiatura come alla rivendicazione 15, caratterizzata dal fatto che il corpo cavo (B) ha un diametro compreso tra 17 e 23 mm circa ed un'altezza compresa tra 35 e 45 mm circa, dal fatto che le dimensioni delle placchette (EL) sono comprese tra 8 x 12 mm circa e 3 x 7 mm circa e dal fatto che la loro distanza è compresa tra 12 e 18 mm circa.

17) Apparecchiatura come alla rivendicazione 16, caratterizzata dal fatto che il corpo cavo (B) ha un diametro di 20 mm circa ed un'altezza di 40 mm circa, dal fatto che le dimensioni delle placchette (EL) sono di 10 x 5 mm circa e dal fatto che la loro distanza di 15 mm circa.

18) Apparecchiatura come alla rivendicazione 1, caratterizzata dal fatto che i mezzi per effettuare misure potenziometriche comprendono un elettrodo di misura (E) immerso nel vaso d'analisi (CA) ed un elettrodo di riferimento (R) posto all'esterno del vaso d'analisi (CA) e collegato alla soluzione sottoposta a misura mediante un ponte salino costituito da un

elettrolito che flussa in continuo attraverso un setto poroso (SP) posto all'estremità di un tubetto (T) in materiale plastico.

19) Apparecchiatura come alla rivendicazione 18, caratterizzata dal fatto che l'elettrolito è addizionato con un prodotto avente viscosità a 20 °C compresa tra 1,15 e 1,45 centipoise.

20) Apparecchiatura come alla rivendicazione 19, caratterizzata dal fatto che l'elettrolito è addizionato con glicerina al 10 %.

21) Apparecchiatura come alla rivendicazione 18, caratterizzata dal fatto che l'elettrodo di misura (E) è costituito da un corpo in materiale antiacido che porta all'estremità una placca di platino (P) la cui superficie, lucidata a specchio, è rivolta verso il basso.

22) Apparecchiatura come alle rivendicazioni 9, 15 e 18, caratterizzata dal fatto che l'apparecchiatura d'analisi (A) comprende inoltre mezzi per il lavaggio chimico e per il lavaggio con acqua del vaso d'analisi (CA), dell'elettrodo di misura (E) e del setto poroso (SP) appartenente al ponte salino, rispettivamente del vaso d'analisi (CA) e della cella di misura della conducibilità (CC), detti mezzi di lavaggio comprendendo almeno feritoie (F) disposte lungo il bordo superiore del vaso d'analisi (CA) ed un ugello (U) atto a spruzzare con un getto d'acqua l'estremità dell'elettrodo di misura (E) ed il setto poroso (SP), rispettivamente la cella di misura della conducibilità (CC).

23) Metodo per controllare bagni di decapaggio esenti da acido nitrico, caratterizzato dal fatto di comprendere almeno le operazioni di:

- a) determinare la concentrazione nel bagno di decapaggio degli acidi;
- b) determinare la concentrazione nel bagno di decapaggio dello ione

ferro bivalente;

c) determinare la concentrazione nel bagno di decapaggio dello ione ferro trivalente;

d) determinare il potenziale redox del bagno di decapaggio.

24) Metodo come alla rivendicazione 23, caratterizzato dal fatto di comprendere inoltre l'operazione di determinare la concentrazione dell'acqua ossigenata libera nei bagni di finitura/passivazione utilizzati quale ultimo stadio prima del risciacquo finale nel trattamento degli acciai ferritici e martensitici.

25) Metodo come alla rivendicazione 23, caratterizzato dal fatto che la determinazione della concentrazione nel bagno di decapaggio degli acidi comprende almeno le seguenti operazioni:

- riempire il vaso di analisi, mediante mezzi di dosaggio a precisione elevata, con un volume prefissato di acqua con conducibilità inferiore a 100 microsiemens per ottenere un rapporto di diluizione prefissato;
- prelevare da un modulo di campionamento, mediante i mezzi di dosaggio a precisione elevata, un volume prefissato del campione di bagno di decapaggio da analizzare ed immetterlo nel vaso di analisi;
- agitare la soluzione;
- effettuare una prima lettura conduttometrica (L1);
- aggiungere nel vaso di analisi un volume prefissato di una soluzione di nitrato ferrico nonoidrato;
- agitare la soluzione e rilevarne la temperatura (T);
- effettuare una seconda lettura conduttometrica (L2);
- svuotare il vaso di analisi.



26) Metodo come alla rivendicazione 25, caratterizzato dal fatto che nel vaso di analisi viene aggiunto un volume di una soluzione a 750 g/l di nitrato ferrico nonoidrato pari a quello del campione di bagno di decapaggio da analizzare.

27) Metodo come alla rivendicazione 25, caratterizzato dal fatto che la concentrazioni (as) nel bagno di decapaggio dell'acido solforico viene determinata mediante la seguente relazione:

$$as = a * L_1^2 + b * L_1 - c,$$

dove a, b e c = coefficienti dell'equazione quadratica.

28) Metodo come alla rivendicazione 25, caratterizzato dal fatto che la concentrazioni (af) nel bagno di decapaggio dell'acido fluoridrico viene determinata mediante la seguente relazione:

$$af = a_1 * \delta^2 + b_1 * \delta - c_1,$$

dove a_1 , b_1 e c_1 = coefficienti dell'equazione quadratica; $\delta = L_2 - L_1 - \phi$; $\phi = c_2 + (c_3 * T)$; c_2 e c_3 = costanti dipendenti dalla quantità di nitrato ferrico nonoidrato aggiunta nel vaso di analisi.

29) Metodo come alla rivendicazione 23, caratterizzato dal fatto che la determinazione della concentrazione dello ione ferro bivalente nel bagno di decapaggio viene effettuata per via permanganometrica.

30) Metodo come alla rivendicazione 29, caratterizzato dal fatto che la determinazione della concentrazione dello ione ferro bivalente nel bagno di decapaggio comprende almeno le seguenti operazioni:

- riempire il vaso di analisi con un volume di acqua prefissato, per ottenere un rapporto di diluizione prefissato;
- prelevare dal modulo di campionamento, mediante i mezzi di dosaggio

a precisione elevata, un volume prefissato del campione di bagno di decapaggio da analizzare ed immetterlo nel vaso di analisi;

- acidificare il campione del bagno di decapaggio diluito immettendo nel vaso di analisi, mediante mezzi di dosaggio a bassa precisione, un volume noto ma non critico di una soluzione a concentrazione nota di un acido forte;

- effettuare una titolazione potenziometrica a punto finale fisso o con ricerca automatica del punto finale con una soluzione di potassio permanganato a concentrazione nota aggiunta nel vaso di analisi mediante i mezzi di dosaggio a precisione elevata;

- svuotare il vaso di analisi.

31) Metodo come alla rivendicazione 23, caratterizzato dal fatto che la determinazione della concentrazione dello ione ferro trivalente nel bagno di decapaggio viene effettuata mediante titolazione iodometrica.

32) Metodo come alla rivendicazione 31, caratterizzato dal fatto che la determinazione della concentrazione dello ione ferro trivalente nel bagno di decapaggio comprende almeno le seguenti operazioni:

- riempire il vaso di analisi con un volume di acqua prefissato, per ottenere un rapporto di diluizione prefissato;

- prelevare dal modulo di campionamento, mediante i mezzi di dosaggio a precisione elevata, un volume prefissato del campione di bagno di decapaggio da analizzare ed immetterlo nel vaso di analisi;

- agitare la soluzione;

- aggiungere nel vaso di analisi, mediante i mezzi di dosaggio a bassa precisione, un volume prefissato ma non critico di una soluzione a

concentrazione nota di un sale di un elemento che, reagendo con gli acidi solforico e fluoridrico, forma sali solubili o precipitati facilmente asportabili;

- attendere un tempo prefissato in condizioni di quiete;
- aggiungere nel vaso di analisi, mediante i mezzi di dosaggio a bassa precisione, un volume prefissato ma non critico di una soluzione di acido cloridrico a concentrazione nota;
- aggiungere nel vaso di analisi, mediante i mezzi di dosaggio a bassa precisione, un volume prefissato ma non critico di una soluzione di potassio ioduro a concentrazione nota;
- attendere un tempo prefissato in condizioni di quiete;
- agitare la soluzione;
- effettuare una titolazione per via potenziometrica con sodio tiosolfato, aggiunto mediante i mezzi di dosaggio a precisione elevata, dello iodio liberato dalla reazione del ferro trivalente con il potassio ioduro;
- svuotare il vaso di analisi.

33) Metodo come alla rivendicazione 32, caratterizzato dal fatto che il sale di un elemento che, reagendo con gli acidi solforico e fluoridrico, forma sali solubili o precipitati facilmente asportabili è lantanio nitrato.

34) Metodo come alla rivendicazione 30 o 32, caratterizzato dal fatto che il volume d'acqua nel vaso di analisi viene prefissato attraverso un tubo di troppo pieno appartenente al vaso di analisi.

35) Metodo come alla rivendicazione 23, caratterizzato dal fatto che la determinazione del potenziale redox del bagno di decapaggio viene effettuata prima di determinarvi la concentrazione del ferro bivalente, dal

fatto che il valore del potenziale redox così determinato viene confrontato con un "range" di valori prefissati e dal fatto che, se il valore determinato non appartiene al suddetto "range", la procedura d'analisi viene interrotta e si genera una segnalazione di allarme.

36) Metodo come alla rivendicazione 24, caratterizzato dal fatto che la determinazione dell'acqua ossigenata libera comprende almeno le seguenti operazioni:

- riempire il vaso di analisi con un volume di acqua prefissato, tale da ottenere un rapporto di diluizione prefissato;
- prelevare dal modulo di campionamento, mediante i mezzi di dosaggio a precisione elevata, un volume prefissato del campione di bagno di decapaggio da analizzare ed immetterlo nel vaso di analisi;
- acidificare il campione del bagno di decapaggio diluito immettendo nel vaso di analisi, mediante i mezzi di dosaggio a bassa precisione, un volume noto ma non critico di una soluzione a concentrazione nota di un acido forte;
- effettuare una titolazione potenziometrica a punto finale fisso o con ricerca automatica del punto finale con una soluzione di potassio permanganato a concentrazione nota aggiunta nel vaso di analisi mediante i mezzi di dosaggio a precisione elevata;
- svuotare il vaso di analisi.

37) Metodo come alla rivendicazione 23, caratterizzato dal fatto di comprendere inoltre un'operazione di lavaggio con acqua, effettuata dopo ogni analisi, del vaso d'analisi e dei mezzi per effettuare misure potenziometriche, rispettivamente del vaso d'analisi e della cella di

misura della conducibilità;

- prelevare da un serbatoio il quantitativo di prodotto necessario per realizzare la soluzione chimica di lavaggio ed immergerla nel vaso d'analisi;

- dopo un tempo prefissato, svuotare il vaso d'analisi ed asportare ogni traccia della soluzione chimica effettuando un lavaggio con acqua.

40) Metodo come alla rivendicazione 39, caratterizzato dal fatto che il lavaggio chimico viene effettuato mediante acido cloridrico al 10-20 %.

41) Metodo come alla rivendicazione 39, caratterizzato dal fatto che il quantitativo di prodotto necessario per realizzare la soluzione chimica di lavaggio viene prelevato da un serbatoio posto nel deposito reagenti.

42) Metodo come alla rivendicazione 23, caratterizzato dal fatto che, in condizioni di riposo, il vaso di analisi viene completamente riempito d'acqua mediante feritoie disposte lungo il bordo superiore del vaso di analisi ed un ugello posto nel vaso di analisi.

43) Metodo come alla rivendicazione 23, caratterizzato dal fatto che le concentrazioni nel bagno di decapaggio dell'acido solforico, dell'acido fluoridrico, dello ione ferro trivalente e del prodotto ossidante vengono riportate ai valori prefissati attivando ciascuno degli attuatori che regolano l'immissione nel bagno di decapaggio del corrispondente elemento di correzione per un tempo (s) espresso dalla seguente formula:

$$s = K^*(v_o - v_m)^* v_v/p$$

dove

s = tempo di attivazione dell'attuatore;

K = fattore di prodotto, inversamente proporzionale alla concentrazione dell'elemento di correzione;

v_0 = concentrazione prefissata dell'elemento prefissato;

v_m = concentrazione dell'elemento prefissato risultante dall'analisi;

v_b = volume della vasca;

p = portata dell'attuatore.

44) Metodo come alla rivendicazione 23, caratterizzato dal fatto che il rapporto R tra la concentrazione dello ione ferro trivalente nel bagno di decapaggio e quella dello ione ferro bivalente viene riportata al valore prefissato effettuando la seguente sequenza di operazioni:

- calcolare $B_1 = A \cdot R$, dove A è la concentrazione dello ione ferro bivalente risultante dall'analisi permanganometrica, R è il rapporto prefissato tra la concentrazione dello ione ferro trivalente e quella dello ione ferro bivalente e B_1 è la concentrazione teorica dello ione ferro trivalente;
- confrontare B_1 con B , dove B è la concentrazione dello ione ferro trivalente risultante dall'analisi iodometrica;
- se $B \geq B_1$, non attivare l'attuatore che regola l'immissione nel bagno di decapaggio di un prodotto ossidante;
- se $B_1 > B$, attivare l'attuatore che regola l'immissione nel bagno di decapaggio di un prodotto ossidante per un tempo (s_1) espresso dalla seguente formula:

$$s_1 = K \cdot K_1 \cdot C / p$$

dove

s_1 = tempo di attivazione dell'attuatore;

K = fattore di prodotto, inversamente proporzionale alla concentrazione dell'elemento di correzione;

K_1 = fattore proporzionale al volume della vasca;

$C = (B_1 - B)/R$ = quantità di ione ferro bivalente da ossidare per ripristinare il rapporto R prefissato;

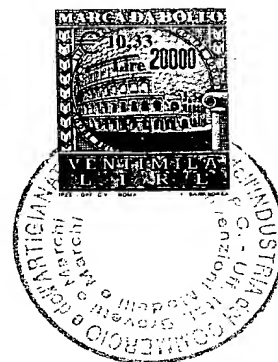
p = portata dell'attuatore.

45) Metodo come alla rivendicazione 23, caratterizzato dal fatto che l'unità logica controlla il bagno di decapaggio eseguendo una delle procedure operative caricate nella sua memoria e comprendenti una pluralità di parametri caratterizzanti una specifica lavorazione ed i parametri di funzionamento dell'apparecchiatura di analisi per analizzare il bagno di decapaggio associato alla suddetta specifica lavorazione.

46) Metodo come alla rivendicazione 45, caratterizzato dal fatto che ciascuna procedura operativa comprende almeno le seguenti informazioni:

- la sequenza ed il tipo di analisi da effettuare;
- i valori prefissati dei parametri prefissati nel bagno di decapaggio;
- l'entità degli scarti ammissibili rispetto ai suddetti valori prefissati, superati i quali l'unità logica pilota gli attuatori per immettere nel bagno di decapaggio gli elementi di correzione;
- i rapporti di diluizione con acqua del campione di bagno di decapaggio da analizzare nel vaso d'analisi.

47) Metodo come alla rivendicazione 45, caratterizzato dal fatto che l'unità logica esegue inoltre una procedura operativa di autocalibrazione, attivata dopo un numero prefissato di analisi, che comprende le



operazioni di:

- prelevare da un contenitore una quantità prefissata di una soluzione di composizione nota;
- trasferire la soluzione di composizione nota nel vaso d'analisi ed analizzarla;
- confrontare i valori risultanti dall'analisi con quelli attesi;
- attivare segnalazioni di allarme se gli scarti tra i valori risultanti dall'analisi e quelli attesi superano valori prefissati.

48) Metodo come alla rivendicazione 47, caratterizzato dal fatto che la soluzione di composizione nota viene prelevata da un contenitore allocato in un deposito reagenti .

(COG/pd)

Milano, 2 Dicembre 1998

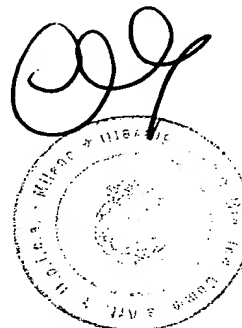
p. HENKEL KGaA

ACCIAI SPECIALI TERNI S.p.A.

il Mandatario

Dr.ssa Gemma Gervasi

NOTARBARTOLO & GERVASI S.p.A.



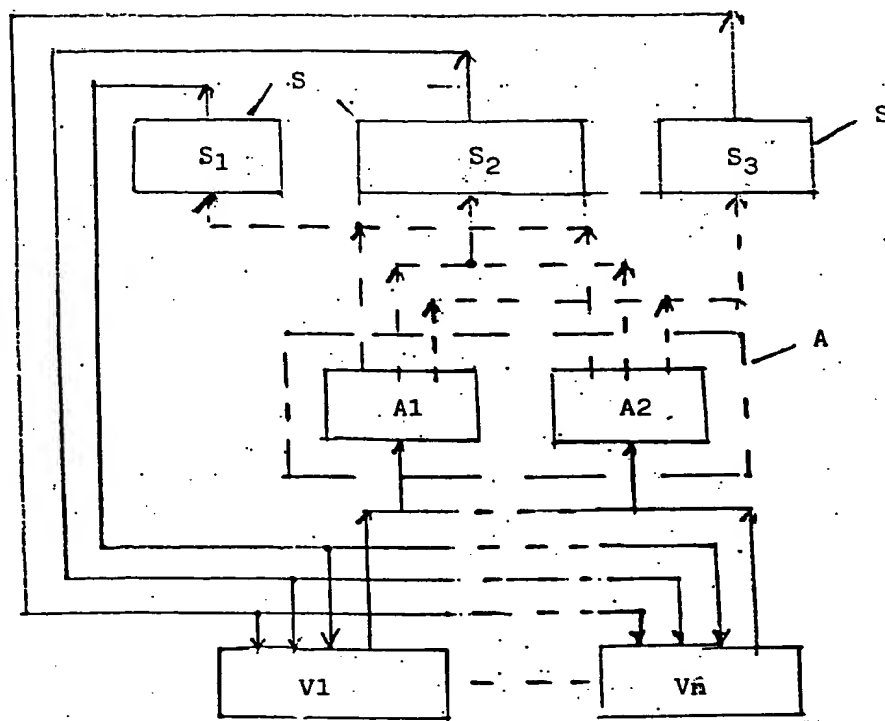


FIGURA 1

MI 98 A 002612

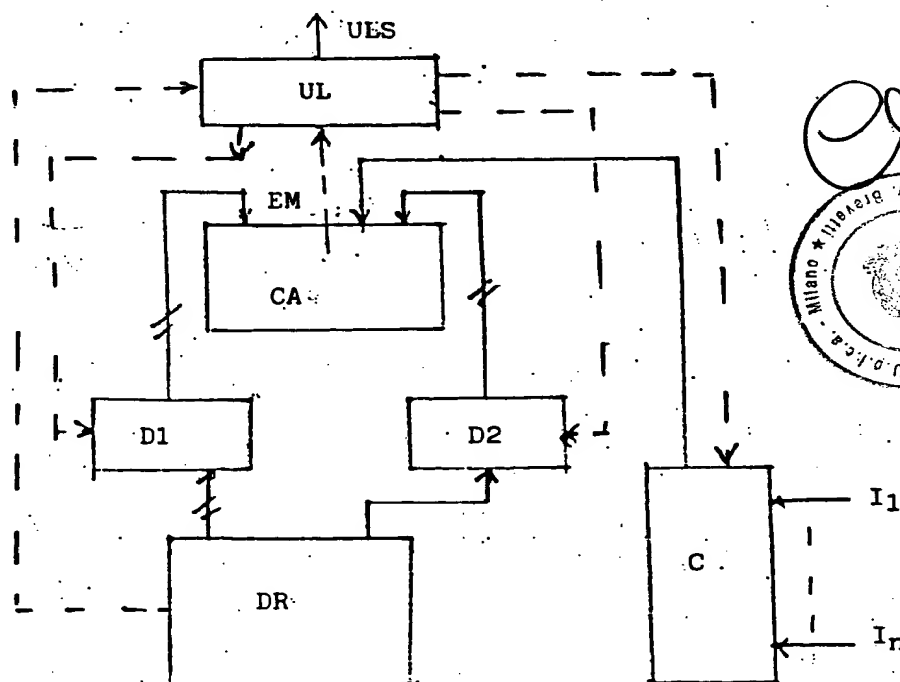
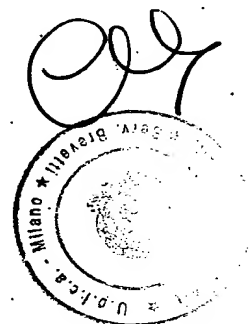
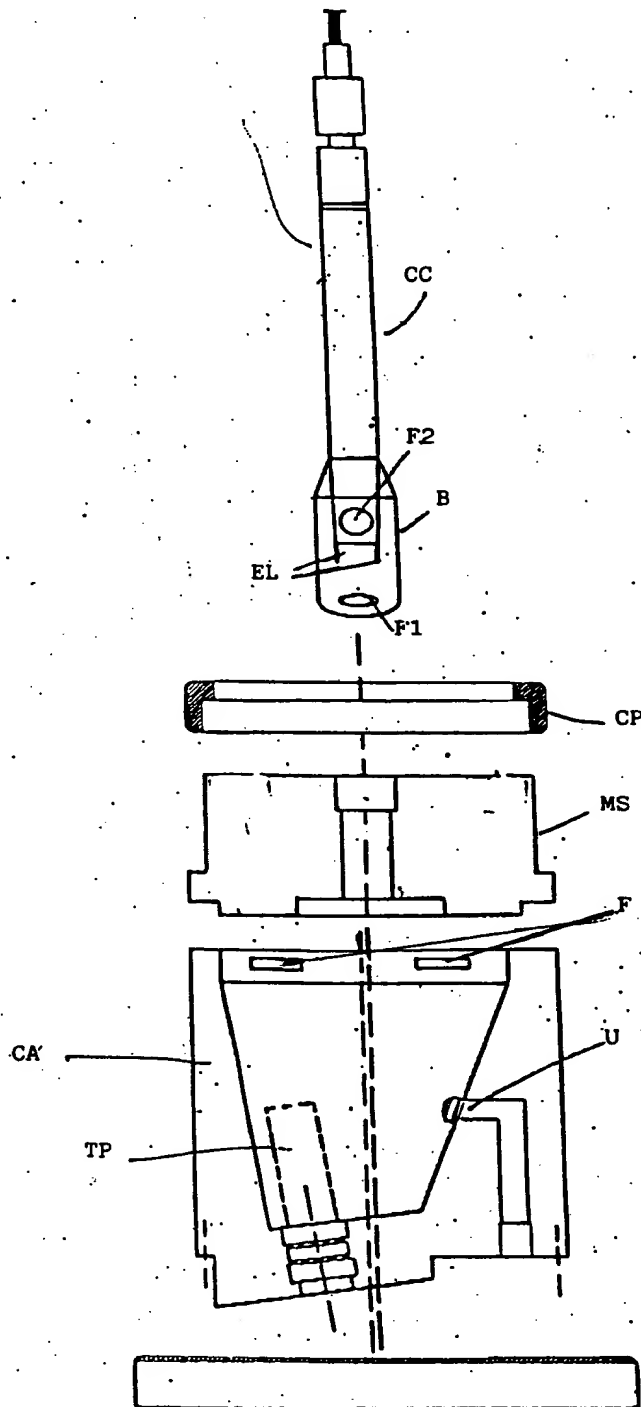


FIGURA 2



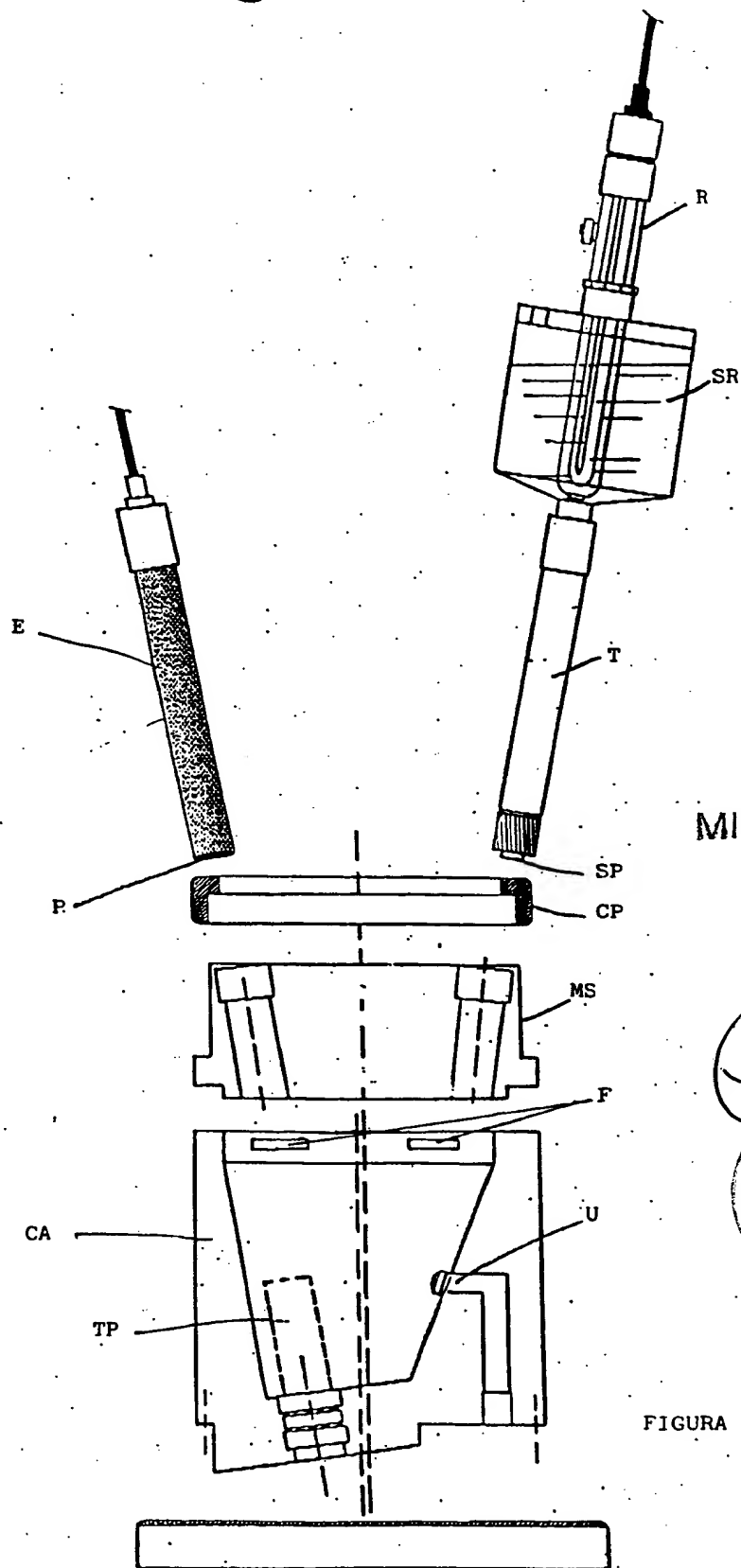
[Handwritten signature]



MI 9 8 A 0 0 2 6 1 2



FIGURA 3



MI98A002612

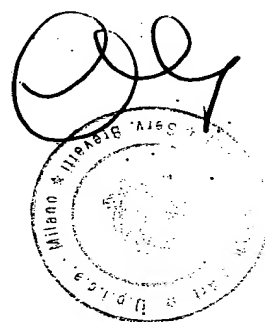


FIGURA 4

